Jahrgang II **Heft 1/2**
1924 Seite 1—28

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion: **Dozent Dr. Rob. Strebinger.** Herausgeber: **Ing. J. Hellmann.**

Redaktion und Administration: **Wien, XIX/2 Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor **H. AMBRONN** (Jena), Professor **J. C. BOCK** (Milwaukee U. S. A.), Professor **E. M. CHAMOT** (Ithaca, U. S. A.), Professor **H. CRANNER** (Aas, Norwegen), Dr. **O. DAFFERT** (Wien), Professor **G. DENIGÉS** (Bordeaux), Professor **A. ECKERT** (Tetschen-Liebwert), Professor **F. EHRENHAFT** (Wien), Professor **F. EMICH** (Graz), Dr. **F. FEIGL** (Wien), Professor **E. FREUND** (Wien), Dozent **R. GRENGG** (Wien), Professor **W. HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Dr. **K. HOROVITZ** (Wien), Professor **H. KASERER** (Wien), Dr. **J. KISSER** (Wien), Dozent **G. KLEIN** (Wien), Prof. Dr. **P. D. C. KLEY** (Delft, Holland), Dozent **L. KOFLER** (Wien), Dr. **J. M. KOLTHOFF** (Utrecht, Holland), Dozent **H. LIEB** (Graz), Professor **R. MARESCH** (Wien), Dr. **A. MAYRHOFER** (Wien), Professor **H. MOLISCH** (Sendai, Japan), Professor **L. MOSER** (Wien), Professor **F. PANETH** (Berlin), Dozent **V. PATZELT** (Wien), Professor **W. PAULI** (Wien), Dr. **H. PETTERSSON** (Goeteborg, Schweden), Professor **E. PHILIPPI** (Graz), Professor **F. PREGL** (Graz), Professor **E. PRIBRAM** (Wien), Professor **E. H. RIESENFELD** (Berlin), Professor **O. RICHTER** (Brünn), Professor **L. ROSENTHALER** (Bern), Dozent **P. SAXL** (Wien), Professor **H. SIEDENTOPF** (Jena), Professor **R. WASICKY** (Wien), Professor **F. ZARIBNICKY** (Wien), Professor **R. ZSIGMONDI** (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen:

Seite

Adolf Thiessen: Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde 1

O. Wintersteiner: Zur mikroanalytischen Schwefelbestimmung 14

I. Pollak: Zur Mikro-Nickelbestimmung 17

A. Nagy: Eine Pipette für mikrochemische Untersuchungen . 19

Referate 20

Bücherschau.

Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge, mindestens sechsmal im Jahre, aber in Heften von verschiedenem Umfange.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktionelle Leitung:

Dr. Robert Strebinger

Privatdozent an der Technischen Hochschule in Wien.

Unter Mitwirkung von:

Professor **H. AMBRONN** (Jena), Professor **J. C. BOCK** (Milwaukee, U. S. A.), Professor **E. M. CHAMOT** (Ithaca, U. S. A.), Professor **H. CRANNER** (Aas, Norwegen), Dr. **O. DAFERT** (Wien), Professor **G. DENIGÈS** (Bordeaux), Professor **A. ECKERT** (Tetschen-Liebwert), Professor **F. EHRENHAFT** (Wien), Professor **F. EMICH** (Graz), **Dr. F. Feigl** (Wien), Professor **E. FREUND** (Wien), Professor **R. GRENGG** (Wien), Professor **W. HABERFELD** (Sao Paolo, Brasilien), Dr. **K. HOROVITZ** (Wien), Professor **H. KASERER** (Wien), Dr. **J. KISSER** (Wien), Prof. **G. KLEIN** (Wien), Prof. Dr. **P. D. C. KLEY** (Delft, Holland), Dozent **L. KOFLER** (Wien), Dr. **J. M. KOLTHOFF** (Utrecht, Holland), Professor **H. LIEB** (Graz), Professor **R. MARESCH** (Wien), Dozent **A. MAYRHOFER** (Wien), Professor **H. MOLISCH** (Sendai, Japan), Professor **L. MOSER** (Wien), Professor **F. PANETH** (Berlin), Dozent **V. PATZELT** (Wien), Professor **W. PAULI** (Wien), Dr. **H. PETTERSSON** (Göteborg, Schweden), Professor **E. PHILIPPI** (Graz), Professor **P. E. PICK** (Wien), Professor **F. PREGL** (Graz), Professor **E. PRIBRAM** (Wien), Professor **E. H. RIESENFELD** (Berlin), Professor **O. RICHTER** (Brünn), Professor **L. ROSENTHALER** (Bern), Dozent **P. SAXL** (Wien), Professor **H. SIEDENTOPF** (Jena), Professor **R. WASICKY** (Wien), Professor **F. ZARIBNICKY** (Wien), Professor **R. ZSIGMONDI** (Göttingen).

II. Band

Mit 65 Abbildungen und 1 Tafel

Wien 1924

Herausgeber: Ing. J. Hellmann, XIX./2 Eroicagasse 19

Inhaltsverzeichnis.

II. Band, 1924

A. Originalabhandlungen.

Seite

V. **Bermann:** Die Anwendung der Stickstoffbestimmung nach der Mikrokjeldahlmethode in der Gärungsindustrie 169

K. **Brunner:** Vorwort zum Sonderheft anläßlich der Tagung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck 73

E. M. **Chamot:** The Laboratories Chemical Microscopy at Cornell University, Ithaca, N. Y., U. S. A. 99

M. G. **Denigés:** Sur l'emploi des solutions argentiques ammoniacales en analyse qualitative microcristalline 82

M. **Dolch und R. Strebinger:** Ueber eine Anwendung der Mikroanalyse in der Kohlenforschung 94

Enr. **Herrero Ducloux:** Ueber die Anwendung des Cäsiumchlorids in der Mikrochemie 108

F. **Emich:** Ueber die Fortschritte der Mikrochemie 52, 193

F. **Feigl:** Beiträge zur qualitativen Mikroanalyse II. 186

F. **Feigl und F. Pavelka:** Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Mengen von Ca und Mg mit Hilfe von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$, sowie ein neues nephelometrisches Verfahren zur Bestimmung der Härte des Wassers 85

J. M. **Kolthoff und H. Hamer:** Der mikrochemische Nachweis von Cadmium und Zink als Pyridin-Doppelverbindung 92

H. **Lieb und O. Wintersteiner:** Vereinfachungen und Fortschritte in der mikroanalytischen Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen 78

A. **Nagy:** Eine Pipette für mikrochemische Untersuchungen 19

K. **Neumann-Spallart:** Mikroelektrolytische Bestimmung von Silber und Zink 157

Wolfgang Pauli: Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde 47

Artur Pietschmann: Zum mikrochemischen Nachweis der Senföle . . 33

Fr. **Pregl:** Die Mikromuffel 75

Fr. **Pregl:** Die Zentrifugalnutsche 76

J. **Pollak:** Zur Mikro-Nickelbestimmung 17

J. **Pollak:** Kurze Mitteilungen zur quantitativen Mikroanalyse . . . 189

Seite

L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge 29, 121

E. Schantl: Ueber die Goppelsroedersche Al-Reaktion und ihre Anwendung in der Mikrochemie 174

Fr. Steidler: Ueber mikrochemische Reaktionen des Zirkoniums und einiger verwandter Elemente 131

R. Strebinger und J. Pollak: Die mikroanalytische Bestimmung des Kupfers und Nickels nebeneinander 125

Adolf Thiessen: Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde 1

O. Wintersteiner: Zur mikroanalytischen Schwefelbestimmung . . . 14

B. Referate.

Aceton und β-Oxybuttersäurebestimmung: Klinische Methode zur Bestimmung des Acetons und der β-Oxybuttersäure in kleinen Harnmengen. (N. O. Engfeldt.) Bemerkungen zum Aufsatz N. O. Engfeldts, Lublin A. 162

Acetonämie: Zur Frage der Acetonämie, insbesondere bei der Avitaminose. (M. Händel.) 161

Alkaloidhältige Drogen: Gehaltsbestimmung alkaloidhältiger Drogen des Deutschen Arzneibuches 5, ausgeführt mit möglichst kleinen Drogenmengen. (H. Dieterle.) 20

Rad. Ipecacuanhae,
Cortex Chinae,
Fol. Belladonnae,
Cortex Granati,
Rhizoma Hydrastis,
Semen Strychni,
Morphium im Opium.

Aminosäureausscheidung des Säuglings: Untersuchungen über die Aminosäureausscheidung des Säuglings im Hungerzustand und bei Eiweißüberfütterung, nebst Bemerkungen zur Formoltitration in kleinen Harnmengen. (F. v. Bernuth—F. Goebel.) 166

Arzneimittelprüfung: Die fraktionierte Lösung bei der mikroskopischen Arzneimittelprüfung. (Konrad Stich.) 26

Bikarbonat- und Cholesteringehalt des Blutes: Cholesterin- und Bikarbonatgehalt des Blutes im Verlauf experimenteller Nierenerkrankungen. (A. Stasiak.) 162

Blutfettsäuren: Die quantitative Bestimmung der freien Blutfettsäuren. (A. v. Szent-Györgyi—T. Tominaga.) 165

Blutzucker: Zur Mikrobestimmung des Blutzuckers. (K. Dresel—H. Rothmann.) 166

Castillit: Erzmikroskopische Untersuchung des Castillit. (G. Kalb.) 24

Seite

Diffusion in Gallerten: Eine neue Methode der Bewertung der Geschwindigkeit und der Tiefe der Diffusion in Gallerten. (J. Breitmann—N. Kusnetzoff.) 159

Eisenbestimmung: Beitrag zur kolorimetrischen Eisenbestimmung. (D. v. Descö.) 166

Eiweißlösungen: Bemerkungen über die Nephelometrie von Eiweißlösungen. (St. Rusznyák.) 160

Erhitzen histologischer Präparate auf Rotglut: La Microincinération et son intérêt dans les recherches histochimiques, I. Technique. (A. Policard.) 197

Farbhölzer: Histochemische Untersuchung einiger flavonführender Farbhölzer. (J. Kisser.) 25

Fettsäuren im Blute: Die quantitative Bestimmung der freien Blutfettsäuren. (A. v. Szent-Györgyi—T. Tominaga.) . . 165

Filterstäbchen: Ueber gewichtsanalytische Bestimmungen mit dem Filterstäbchen. (H. Häusler.) 197

Formoltitration: Untersuchungen über die Aminosäureausscheidung des Säuglings im Hungerzustand und bei Eiweißüberfütterung, nebst Bemerkungen zur Formoltitration in kleinen Harnmengen. (F. v. Bernuth—F. Goebel.) 166

Harnstoffbestimmung: Weiteres über die Herstellung des Ureasefermentes und über die Methodik der Harnstoffbestimmung in normalen und pathologischen Harnen. (G. Revoltella.) . . 160

HCN: Nachweis und kolorimetrische Bestimmung von HCN als Rhodanid. (J. M. Kolthoff.) 71

Jod in der Natur: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur. (Th. v. Fellenberg.) 23

Kalkspat — Spezifisches Gewicht: Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Kalkspat auf röntgenometrischem Wege. (F. Rinne.) 24

Kohlenhydratumsatz und Insulin: Studien über intermediären Kohlenhydratumsatz und Insulin. (Th. Brugsch, A. Banátt, H. Horsters und R. Katz.) 163

Korrund und Spinell: Ueber die Farbenänderung von Korund und Spinell mit der Temperatur. (O. Weigel.) 26

Kupferschiefer: Die sekundäre Erzmineralparagenesis des Kupferschiefers. (K. Schloßmacher.) 24

Lipoide: Zur mikrochemischen Bestimmung der Lipoide nach I. Bang. (H. Forster.) 166

Liquorcerebrospinalis: Ueber den Einfluß von Phosphat und Bikarbonat auf die Dissoziation des Kalkes im Liquor-cerebrospinalis. (H. Behrendt.) 159

Mangan: Tetralin als Reagens auf Mangan. (A. Lauff.) 70

Seite

Methylalkohol im Blute: Mikrobestimmung von Methylalkohol im Blute. (N. V. Bildsten.) 166

Mikrochemische Methodik in der Biologie: Die Grenzen der mikrochemischen Methodik in der Biologie. (H. Brunswik.) . . . 23

Mikrofett- und Cholesterinbestimmung: Zur Kritik der mikrochemischen Fett- und Cholesterinbestimmung nach Ivar Bang. (J. Maas.) 161

Natrium: Eine titr. Mikromethode zur Bestimmung des Natrium. (H. Müller.) 71

Natrium: Eine jodmetrische Bestimmung des Natriums. (H. Müller.) 163

Natrium: Eine jodmetrische Bestimmung des Natriums. (M. Bàlint—H. Petow.) 164

Papier: Nachweis geringer Eisen- und Kupfermengen in Leinen, Papier oder tierischen Geweben. (R. E. Liesegang.) . . 25

Pentosen: Ueber spektrophotometrische Bestimmung von Pentosen. (G. Scheff.) 163

Perchloratbestimmung: Zur mikrochemischen Perchloratbestimmung. (A. Pamfilov und W. Jofinow.) 197

Pflanzen: Neue Methoden und Ergebnisse der Mikrochemie der Pflanzen. (F. W. Neger.) 25

P_H-Messung: Die P_H-Messung mit einfarbigen Indikatoren in alkoholischen Lösungen. (L. Michaealis—M. Mizutani.) . . 162

Phosphorsäurebestimmung: Ueber eine neue kolorimetrische Mikro-Phosphorsäurebestimmung. (Y. Terada.) 164

Phytosterine im Milchsaft: Nachweis und Verbreitung der Phytosterine im Milchsaft. (G. Klein und K. Pirschlé.) 25

Quantitative Trennungen: Mikroversuche über quantitative Trennungen. (A. Benedetti—Pichler.) 198

Reststickstoff. Ueber die Bestimmung des inkoagulablen Stickstoffes (Reststickstoffes). (F. Fonseca.) 160

Reststickstoff: Ueber die Rolle der Adsorption bei der Bestimmung des Reststickstoffes. (J. H. Cascao de Anciaes.) 160

Sauerstoffverbrauch überlebender Säugetierorgane: Vergleich des Sauerstoffverbrauches überlebender Säugetierorgane im normalen Zustand und nach Fütterung mit Schilddrüsenhormon. (A. Rohrer.) 164

Schwefel: Zum Kreislauf des Schwefels im Boden. (G. Klein und A. Limberger.) 25

Steinsalz — Spezifisches Gewicht: Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Steinsalz und Kalkspat auf röntgenometrischem Wege. (F. Rinne.) 24

Tyrosingehalt von Proteïnen: Kritisches und Experimentelles über die Ermittlung des Tyrosingehaltes von Proteïnen. (O. Fürth.) 165

Seite

Tryptophanbestimmung: Kritisches und Experimentelles über die Tryptophanbestimmung in Proteinen. (O. Fürth—Z. Dische.) 165

Urobilinnachweis: Ueber fluoreszierende Oxydationsprodukte des Bilirubins und deren Bedeutung als Fehlerquelle bei dem üblichen Urobilinnachweis. (A. Adler.) 159

Wasserstoffionenkonzentration: Eine titrimetrische Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. (C. Risch.) 164

Wasserstoffzahl des Blutes: Einfache Methode zur direkten Bestimmung der Wasserstoffzahl des Blutes mittelst Indikatoren. (Hallò—St. Weiß.) 159

Wismut: Chemische und physiologische Untersuchungen über Wismut. (L. Kürthy—H. Müller.) 163

C. Bücherschau.

F. Emich: Mikrochemisches Praktikum. Verlag J. F. Bergmann in München, 1924 198

K. Hanovsky und P. Artmann: Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatriumgange. Verlag Franz Deuticke, Wien-Leipzig (dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage) 27

J. M. Kolthoff: Der Gebrauch von Farbenindikatoren. Verlag J. Springer, Berlin, zweite Auflage, 1923 72

O. Lehmann: Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben. Verlag L. Voß, Leipzig, 1921 167

L. Rosenthaler: Grundzüge der chemischen Pflanzenuntersuchung. Zweite Auflage, 1923 168

Originalabhandlungen.

Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde.*)

Von Peter Adolf Thiessen.

(Aus dem Institut für anorg. Chemie der Universität Göttingen).

Bereits frühere Untersuchungen von Faraday[1]), Krüss[2]) und Zsigmondy[3]) hatten ergeben, daß das Material hochroter Goldhydrosole metallisches Gold ist und höchstens durch Spuren nicht ausreduzierter Goldverbindungen (bis zu etwa $1^0/_{00}$ auf Goldoxydul berechnet) verunreinigt ist. Trotz dieser Tatsachen wurde rein hypothetischen Ueberlegungen über die Ursachen des Verhaltens kolloider Goldlösungen, insbesondere über Ladung und Entladung der Teilchen, ein willkürlich angenommener Gehalt der Submikronen an Oxyden zugrunde gelegt[4]). Der tatsächliche Nachweis dieser Verunreinigung war nicht versucht worden. Da nun die genannten Analysenergebnisse, mit denen sich die erwähnte Hypothese allerdings nicht auseinandersetzte, offenbar nicht genügt hatten, der Voraussetzung von oxydartigen Verunreinigungen des kolloiden Goldes den Boden zu entziehen, sollten zur Vermeidung weiterer ähnlicher willkürlicher Annahmen kolloide Goldlösungen mit aller Präzision auf die Zusammensetzung des Materials der Teilchen und auf Vorhandensein irgendwelcher Oxydationsstufen des Goldes untersucht werden. Die Methodik dieser Untersuchungen ist in dieser Arbeit niedergelegt. Kurz nach dem Abschluß der diesbezüglichen analytischen Versuche veröffentlichte W. Pauli[5]) die Ergebnisse einer

*) Vgl. Thiessen: Inauguraldissertation Göttingen 1923.

[1]) Phil. Trans: **1857, 145**; Pogg. Ann. **106,** 316.

[2]) Lieb. Ann. **237** (1887) 281.

[3]) Lieb. Ann. **301** (1898) 29.

[4]) Pauli: Koll. Ztschr. **28** (1921) 49.

[5]) Kolloidch. Beihefte **17** 4. 9—12.

ähnlichen Untersuchung. Wenn diese auch durchaus dazu hinreichten, im Verein mit den oben genannten früheren Ergebnissen der vorzeitig aufgestellten Hypothese des gleichen Autors den Boden zu entziehen, so genügen sie doch durchaus nicht den Ansprüchen, die man an Präzisionsanalysen stellen darf.

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen wurde zunächst das Formolgoldhydrosol (Au F) gewählt. Dieses ist das am besten nach seinem Verhalten untersuchte und charakterisierte kolloide Gold und ist zudem am leichtesten bei Innehaltung der gegebenen Herstellungsbedingungen mit allen wesentlichen Eigenschaften reproduzierbar. Die Herstellung erfolgte grundsätzlich nach der Originalvorschrift von Zsigmondy (1898) [6]). Die Ausgangsstoffe wurden sorgsam gereinigt und die Lösungen aus frisch bereitetem Material hergestellt. Ihr Teilchendurchmesser (ultramikroskopisch festgestellt) betrug etwa 20—25 μμ. Mit diesen Hydrosolen sollten die mittels Hydrazinhydrat hergestellten kolloidalen Goldlösungen (Gutbier) [7]) verglichen werden, bei denen der dringende Verdacht bestand, daß sie sich hinsichtlich ihres Reduktionsgrades sehr verschieden von den Formolgoldhydrosolen ja selbst untereinander, verhalten dürften.

Die einzelnen Fraktionen zu je 120 ccm hergestellten und gesammelten Hydrosole wurden koaguliert durch Zusatz von reinstem festen Kochsalz. Nach dem Absetzen wurde durch Abhebern dekantiert, und durch wiederholtes Ausziehen mit reinstem destillierten Wasser gewaschen. Die zu untersuchenden Substanzen (vgl. Tab. Spalten I—IV, Reihe 1), Niederschläge aus kolloidalen Goldlösungen verschiedener Herstellungsart und demgemäß verschiedener Reduktionsgrade, wurden zunächst qualitativ geprüft. Sie erwiesen sich nach gründlichem Waschen als frei von den Ionen des Koagulationsmittels. Flüchtige Chlorverbindungen oder freies Chlor konnten nicht nachgewiesen werden; auch Kohlenstoffverbindungen fehlten. Die Prüfung auf irgendwelche Oxydationsstufen des Goldes geschah durch Kochen des frischen Niederschlages mit konzentrierter Salzsäure. Dabei mußten nach Berzelius etwa vorhandene Oxyde in Gold und in die Säure gelbgefärbtes

[6]) Lieb. Ann. **301** (1898) 29.

[7]) Ztschr. f. anorg. Chem. **31** (1902) 448.

Goldchlorid zersetzt werden. Die Säure blieb bei Niederschlägen aus Goldhydrosolen, die mittels Formol dargestellt waren, farblos. Ihr gleichfalls farbloser Trockenrückstand wurde mit einem Tropfen Wasser aufgenommen und mit Zinnchlorür reduziert. Es ergab sich nur eine ganz schwach rosarote Färbung der Lösung. Mit Hydrazinhydrat erfolgte überhaupt keine merkliche Reduktion. Es war demnach von vornherein anzunehmen, daß in diesem Falle Goldverbindungen nur in geringsten Spuren vorhanden seien.

Die entsprechende qualitative Untersuchung der durch reinstes Kochsalz gefällten mit Hydrazinhydrat hergestellten Hydrosole ergab hingegen einen deutlichen Gehalt an unreduzierten Goldverbindungen. Es war aber auch in diesem Falle anzunehmen, daß die absolute Menge von oxydartigen Goldverbindungen so gering sei, daß diese mit den gewöhnlichen analytischen Methoden nicht restlos erfaßt und genügend genau bestimmt werden könnte.

Diese Voraussetzung traf für den Oxydgehalt des Formolgoldniederschlages in noch bedeutend erhöhtem Maße zu. Es mußte daher eine mikroanalytische Methode ausgebildet und mit höchster Präzision angewandt werden, die es gestattete, auch kleinste Mengen goldoxydartiger Körper praktisch verlustfrei zu erfassen.

Bereits bei der Filtration war darauf zu achten, daß Berührung mit organischer Substanz vermieden wurde, weil sonst Spuren davon bei der thermischen Weiterbehandlung des Niederschlages etwa vorhandene Oxyde hätte reduzieren können. Es wurde deshalb auf die Benutzung von Papier- oder Membranfiltern verzichtet und das zur späteren Analyse dienende Platinschiffchen selbst als Filter ausgebildet. Diese Methode hat zudem den Vorteil geringen Verlustes an Substanz. Als Filterschiffchen wird ein passendes Platinschiffchen von Muldenform (ohne scharfe Ecken und Winkel) am Boden siebartig durchlocht und der Boden mit gereinigtem feinem Asbest belegt. Das Schiffchen wird nach Art der Goochtiegel auf einen passenden Trichter mit rechteckigem Querschnitt dicht eingepaßt. (Siehe Fig. 1 a Q). Dazu wird zunächst außen über den vorher gut angefeuchteten Trichter T ein weiches Schlauchstück Sch_1 geschoben, dessen oberer Rand zunächst mit dem Trichterrande abschneidet. In den

Trichter wird nun ein zweites Schlauchstück Sch_2 gesteckt, das durch zwei kurze Stücke Gl eines Glasstabes aus Jenaer Geräteglas, die die Länge des Schiffchenbodens haben, gedehnt wird. In die obere Oeffnung dieses breitgezogenen Gummizylinders läßt sich das Schiffchen Pt leicht eindrücken. Daraufhin wird das Schlauchstück Sch_1 vorsichtig hochgehoben und dichtet durch Zusammenziehen seines oberen Randes den Apparat ab. Das Belegen des Siebbodens mit feinem Asbest und die Filtration geschah unter dem Zuge von 200 cm

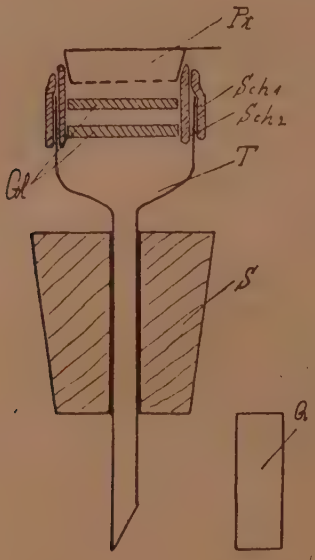

Fig 1.

Wassersäule aus einem Aspirator. Die Trocknung des Schiffchens mit der Substanz, nachdem diese frei von Chlorion gewaschen war, erfolgte im Luftstrom bei 110°. Trocknen im sauerstoffreien Gasstrome, in dem schließlich die Analyse erfolgte, hätte dem Einwand unterlegen, daß beim Fehlen des äußeren Sauerstoffdruckes etwa vorhandene Oxyde sich schon etwa bei 110° merklich hätten zersetzen können, falls der Partialdruck des aus ihnen entstehenden Sauerstoffes dessen äußere Tension überwog. Zu allen Wägungen wurde das

Schiffchen noch heiß in einen Exsikkator neben ein passendes gewogenes Wägeröhrchen aus Jenaer Geräteglas gebracht. Der Exsikkator wurde dann 15 Minuten in das Wägezimmer zum Temperaturausgleich gestellt. Darauf wurde das Schiffchen in das Wägeröhrchen gebracht und dieses verschlossen in das geöffnete Gehäuse der Mikrowage gestellt (vergl. Pregl[8]). Nach der Wägung wurde das Schiffchen erneut dem trocknenden Luftstrom in der angegebenen Weise ausgesetzt und wiederum gewogen. Dieses Verfahren wurde wiederholt, bis das Schiffchen mit der Substanz gewichtskonstant war, d. h. bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen um nicht mehr als 3.10^{-3} mg von einander abwichen.

Zur Wägung wurde die mit Wärmeschutz des Balkens versehene Mikrowage von Sartorius benützt, an der auf meinen Vorschlag eine Vorrichtung angebracht wurde, um die Nullpunktslage einstellen zu können, ohne den Wärmeschutzkasten öffnen zu müssen[1]). Zwischen Wagengehäuse und Mauerwand stellte ich zum Schutze gegen die Wirkungen der Wärmeänderung des Mauerwerkes eine Isolierplatte auf, aus einer mehrfachen Schicht von Flanellappen bestehend, die zwischen steifen Pappen eingenäht waren. Weiterhin erwies es sich noch als zweckmäßig, die Wage von rückwärts zu beleuchten, indem ich zwischen der Isolierplatte und dem Wagengehäuse ein Brett mit je zwei Lampenpaaren aufstellte. Das obere Lampenpaar liegt in der Höhe des Reiterlineals, dessen Skalenende den gegenseitigen Abstand der Lampen bestimmt. Das untere Lampenpaar liegt in der Höhe der Oberkante der Bodenskala; die gegenseitige Entfernung ist durch die Dicke der Wagensäule bestimmt. Um die Wärmestrahlung aufzufangen, brachte ich zwischen Lampenbrett und Wagengehäuse zwei Schirme an, welche aus mattem, aber gut durchscheinendem Seidenpapier bestehen, das in passende Rahmen straff eingespannt wurde. Ein zwischen beiden Schirmen freibleibender, etwa 3 mm breiter Spalt läßt die erwärmte Luft stetig nach oben entweichen, wobei die gleichmäßig nachdrängende Luft dabei die Schirme dauernd abkühlt[9]).

Die Wägungen geschahen ausschließlich bei Nacht, weil dann die Erschütterungen des Gebäudes sich soweit ausgeschwungen hatten, daß sie die Wage nicht mehr beeinflußten. Ein weiterer Vorteil des Wägens bei Nacht war die überaus gleichmäßige nächtliche Temperatur des Wägeraumes. Das Fehlen von Erschütterungen und äußeren Temperaturschwankungen im Verein mit dem Wärmeschutz des Wagebalkens bewirkten eine so weitgehende Konstanz des Nullpunktes, daß dieser etwa durch zwei Stunden hindurch sich vollkommen gleich hielt, sogar

[8]) F. Pregl: „Die quantitative organische Mikroanalyse." 2. Aufl.

[9]) Bezgl. der Einzelheiten vgl. Ztschr. f. angew. Chem. **37**, Nr. 6, S. 76 (1924).

bei langdauerndem Betriebe der Beleuchtungseinrichtung, so daß nicht die geringste Nachstellung nötig wurde, selbst nach Vollendung von drei bis vier Wägungen. Zahlreiche Wiederholungswägungen einer Reihe von Gegenständen aus Platin, Porzellan und gutem Glase ergeben die Tatsache, daß unter Benutzung aller vorher angegebenen Vorsichtsmaßregeln auf mindestens $\pm 3 \times 10^{-3}$ mg genau mit Sicherheit reproduzierbar zu wägen war. Es muß dahingestellt bleiben, ob unter idealen Aufstellungsverhältnissen der Wage (die in vorliegendem Falle aus räumlichen Gründen nicht ganz erreichbar waren) nicht vielleicht eine noch größere Genauigkeit reproduzierbar zu erreichen wäre.

Die Methode der quantitativen Untersuchung beruhte im Prinzip darauf, daß die gewogene Substanz in einem trockenen Kohlensäurestrom bis über die Zersetzungstemperatur der Goldoxyde (300°) erhitzt wurde; die entweichenden Produkte, Wasser und Gase, wurden aufgefangen und nach Art und Menge analysiert. Die Gewichtszunahme der Substanz (vgl. Tab., Reihen 2, 3, 4, 9 bezw. 12) mußte bei fehlerlosem Arbeiten in der Summe der Gewichte der aufgefangenen Produkte wieder erscheinen (vgl. Tab. Reihe 4, 9 bezw. 12).

Aus einer großen Reihe von Vorversuchen ergab sich als brauchbar und einwandfrei die abgebildete Apparatur (Fig. 2). Ein Quarzrohr R ist an einem Ende mittels aufgeschliffener

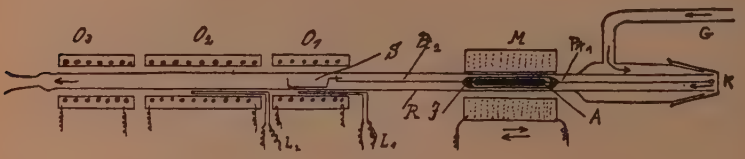

Fig. 2.

Kappe K so verschlossen, daß während des Oeffnens und Schließens der mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknete Gasstrom von G her nicht unterbrochen zu werden braucht. Das andere Ende trägt mittels feinen Schliffes das Chlorkalziumrohr, und dieses ist wiederum durch einen Schliff mit dem Azotometer verbunden. Die den Absorptionsapparaten zugewandte Hälfte des Rohres ruht in den drei elektrischen Oefen O_1, O_2, O_3. Die Temperatur dieser Oefen wurde reguliert durch Widerstände, kontrolliert durch eingebaute Thermoelemente (L_1 und L_2). Die Lötstellen, die zwar außerhalb des Quarzrohres liegen, sind geeicht auf die Innentemperaturen des Rohres, indem die Spannungen der

erzeugten Thermoströme verglichen wurden mit den Temperaturen, die ein passendes, in das Rohr eingeführtes Normalthermometer angab. Die graphische Auftragung der entsprechenden Werte ermöglichte durch Intra- und Extrapolation eine genaue Regulierung und Kontrolle der Temperaturen. Die von den Oefen freigelassene Hälfte des Rohres trägt verschieblich eine starke elektromagnetische Spule M. Als Anker des Magneten liegt innerhalb des Rohres ein in Jenenser Glasrohr J eingeschmolzener Eisenstab A. In das Glasrohr sind auf beiden Seiten Platindrähte Pt_1 und Pt_2 eingeschmolzen, deren einer in die Oese am Ohr des Schiffchens S faßt, deren anderer zum Herausziehen der ganzen Zugvorrichtung und des Schiffchens aus dem Rohre dient. Verschieben der Magneten bei geschlossenem Strome bewirkt eine entsprechende Bewegung der Zugvorrichtung und des Schiffchens; bei geöffnetem Strome kann die Spule verschoben werden ohne Einwirkung auf die Ruhelage des Ankers.

Die Substanz, ein blauviolettes feines Pulver, wird im elektrischen Trockenschrank bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zugleich werden die Oefen O_1, O_2, O_3 auf die Temperaturen 110°, 400° bezw. 120° gebracht. Dann wird das Schiffchen an den dazu bestimmten Platindraht des Ankers gebracht und mit diesem in das Rohr geschoben, das dann mit der Kappe verschlossen und während der ganzen Analyse nicht mehr geöffnet wird. Das Schiffchen befindet sich zunächst im trockenen Luftstrom (s. o.) bei 110° im Ofen O_1; dort sollen etwaige Spuren von Feuchtigkeit, die sich beim Anbringen des Schiffchens niedergeschlagen haben, entfernt und gleichzeitig die durch das Anfassen des Ankers an diesen gelangte Feuchtigkeit von der trockenen Luft fortgenommen werden. Zeigt ein vorgelegtes Chlorkalziumrohr keine Gewichtszunahme mehr, so wird der Ofen O_1 ausgeschaltet. Bei erkaltetem Ofen wird der Luftstrom durch luftfreies trockenes Kohlendioxyd ersetzt. Dies wurde erzeugt durch Erhitzen reinen trockenen Natriumkarbonates. Um dieses luftfrei herzustellen, wurde aus einer Sodalösung die Luft durch längeres Kochen vertrieben. In die unter Kohlendioxyd mit Eiswasser abgekühlte Lösung wurde nun in der bekannten Weise gewaschenes Kohlendioxyd aus einem mit ausgekochtem Marmor beschickten Kippschen Apparat geleitet, bis sich genügend

Bikarbonat ausgeschieden hatte. Die Mutterlauge wurde abgehebert und der Niederschlag wiederholt mit kohlensäurehaltigem ausgekochten tiefgekühlten Wasser überschichtet, das ebenfalls mittels Hebers entfernt wurde. Der feuchte Niederschlag wurde zunächst in einer Kohlensäureatmosphäre auf Fließpapier vorgetrocknet, dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz stehen lassen. Das aus dem so gewonnenen Bikarbonat dargestellte Kohlendioxyd erwies sich als so weit luftfrei, daß ein langsamer kontinuierlich fließender Gasstrom in die Mikrogasbürette über Kalilauge in 15 Minuten keine ablesbare Luftmenge ergab. Vor Einschalten des Kohlensäurestromes wurde hinter das Quarzrohr ein neues, mit Kohlendioxyd gefülltes und so konstant gewogenes Chlorkalziumrohr geschaltet und weiterhin das Azotometer, das mit Kalilauge von 20% Gehalt an Kaliumhydroxyd gefüllt war. Ofen O_2 wurde gleich zu Beginn der Analyse auf 400^0 gebracht, Ofen O_3 auf 120^0. Der Ofen O_3 dient einerseits dazu, das Temperaturgefälle an der linken Öffnung des Ofens O_2 herabzusetzen, andererseits zur Heizung des Rohrendes bis zum Chlorkalzium zur Vermeidung vorzeitiger Kondensation von Wasser. Der Ofen O_2 selbst wurde nicht bis an den Schliff herangedrückt, damit etwaige thermische Schädigungen des langen, feinen Schliffkonus vermieden würden. Nachdem die Apparatur luftfrei geworden war (nach etwa 2—$2^1/_2$ Stunden), was daran zu erkennen war, daß die Gasblasen im Azotometer restlos absorbiert wurden, wurde das Schiffchen mittels des Magneten in den Ofen O_2 gebracht. Gleichzeitig begann die Substanz im Schiffchen Gas abzugeben, das vom Kohlensäurestrom transportiert wurde und sich in der Gasbürette ansammelte. Im Ofen O_2 blieb das Schiffchen, bis das Gasvolumen im Azotometer im Laufe von 15 Minuten keine Zunahme mehr zeigte (etwa 60—90 Minuten).

Nach der Bestimmung wurde das Schiffchen aus dem Rohr gezogen und in angegebener Weise erkalten lassen und gewogen. Die Absorptionsröhren wurden ebenfalls gewogen und dann das Gasvolumen gemessen und analysiert. Eine besondere Form des Azotometers gestattete es, die verlustbringende Ueberführung des Gases in Absorptionspipetten zu vermeiden und die Absorption im Azotometer selbst vorzu-

nehmen. Zu diesem Zwecke wurde der Trichter über dem Absperrhahn mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllt, die dann bei tiefgestelltem Niveaugefäß und geöffnetem Hahne in das Azotometer einfloß, ohne daß das Gas verloren ging. Auf diese Weise wurde die Kalilauge ganz durch die Pyrogallollösung ersetzt. Diese blieb bei öfterer Erneuerung etwa 24 Stunden in dem Azotometer, bis das Gasvolumen innerhalb von 2 Stunden keine Abnahme mehr zeigte. Zur Ablesung des Gasvolumens wurde die Absorptionslösung wieder durch 20 prozentige Kalilauge ersetzt, um die gleiche Dampfspannung zu erhalten, bei der das Gesamtvolumen gemessen war. Auch zur Messung des Gesamtvolumens wurde die zum Teil durch Kohlendioxyd neutralisierte Kalilauge durch frische 20 prozentige Lauge ersetzt, um eine definierte Wasserdampftension zu haben. Um diese Austauschoperationen einwandfrei durchführen zu können, bekam der Kopf des Azotometers eine passende Form.

Ueber der Skala wurde eine etwa 1 mm weite, etwa 10 mm lange Kapillare angesetzt, die einen Hahn trug, dessen Bohrung das gleiche Lumen wie diese hatte; darüber befand sich ein Trichter, der etwa 5 ccm faßte. Bei tiefgestelltem Niveaugefäß füllte sich bei geöffnetem Hahne die Kapillare sofort vollständig, sodaß keine Luft nach oben dringen konnte. Der entstehende ungeteilte Raum zwischen der obersten Teilungsmarke der Bürette und dem Hahn wurde bestimmt durch Auswägen mit Quecksilber; auf diese Weise wurde die Teilung der Bürette nachgeprüft. Zum Ablesen wurde bei ganz schwach geöffnetem Hahne durch langsames Heben des Niveaugefäßes das Gas vorsichtig in die Kapillare gedrängt bis nahe an den Hahn, der dann zur Ablesung geschlossen wurde. Ein kleiner Rest zurückgebliebener Flüssigkeit rann dann leicht ab. Durch Versuche mit abgesperrter Luft erwies sich die Apparatur und ihre angegebene Handhabung als einwandfrei. Dabei ergab sich der Sauerstoffgehalt der versuchsweise abgesperrten Luft zu 20,6 bis 20,9% des Gesamtvolumens. Das Azotometer faßte 3 ccm und war so geteilt, daß 0.01 ccm abgelesen, 0.001 ccm noch geschätzt werden konnte. Um dabei Fehler möglichst zu vermeiden, wurden, nachdem die Pyrogallollösung durch Kalilauge ersetzt worden war, insgesamt 10 Ablesungen in etwa 30 Minuten Abstand

vorgenommen, wobei jedesmal die Reduktionsdaten (Druck, Temperatur) neu bestimmt und die Niveaugleichheit der beiden Menisken neu eingestellt wurde. Das Mittel aus diesen 10 Ablesungen wurde als endgültiges Resultat verwendet (vgl. Tab. Reihen 5—8).

Während der Analyse wurde trotz möglichster Verkürzung der Versuchsdauer doch gelegentlich die Kalilauge im Azotometer verbraucht, was am schnellen Zunehmen des Gasvolumens zu erkennen war. In diesem Falle wurde bei tiefgestelltem Niveaugefäß aus dem Trichter über dem Hahne in der angegebenen Weise frische Kalilauge ohne Gasverlust eingesaugt, ohne daß der Gasstrom oder die Analyse unterbrochen zu werden braucht. Zur Rückwägung der Substanz und Feststellung des Gewichtsverlustes (vgl. Tab. Reihe 2) wurde das Schiffchen mit Hilfe des Magneten aus dem Ofen gezogen und in der angegebenen Weise behandelt. Der Rückstand im Schiffchen bestand aus einem Konglomerat goldglänzender Schüppchen.

Zuerst wurde mit der beschriebenen Apparatur nach der beschriebenen Methode eine Untersuchung nur im Luftstrom ausgeführt zur Orientierung über die Größe der zu erwartenden Effekte. Auf das Auffangen des Gases und dessen Analyse wurde also in diesem Falle verzichtet. Der Gesamtverlust der Substanz zwischen 110° und 400° wurde nur aus der Differenz zwischen Gewichtsverlust des Schiffchens und Gewichtszunahme des Chlorkalziumrohres ermittelt.

Bei allen weiteren Analysen wurde im Kohlendioxydstrom gearbeitet (vgl. Tab. Spalte I—IV). Vom Gewichtsverlust des Schiffchens (Tab. Reihe 2) wurde die Menge des aufgefangenen Wassers subtrahiert (Tab. Reihe 3). Die aufgefangenen und analysierten Gasmengen (Tab. Reihe 5—7) wurden auf NTD [13]) (Normaltemperatur und -druck; 0° C und 760 mm Hg), reduziert und ergaben, multipliziert mit den entsprechenden Dichten, mit überraschend großer Annäherung die Differenz aus Gewichtsverlust des Schiffchens und aufgefangener Wassermenge (s. Tab. Reihe 4 und 9 bezw. 12). Die Ana-

[13]) Der Gebrauch der Formel „NTD" in der oben angegebenen Bedeutung geht zurück auf Prof. Dr. Adolf Sieverts, der sie in Vorlesungen und Kollequien gerne anwandte. Wegen der prägnanten, knappen dürfte sich ihre Einführung wohl lohnen.

	I. **Au F**; Niederschlag im CO_2-Strom erhitzt	II. **Au F**; Niederschlag im CO_2-Strom erhitzt	III. **Blaues Hydrosol**; Niederschlag[2]) im CO_2-Strom erhitzt	IV. **Blaues Hydrosol**; Niederschlag[2]) im CO_2-Strom erhitzt
1. Gesamtniederschlag bei 110°	0,218213 g	0,338750 g	0,243271 g	0,187794 g
2. Gewichtsverlust zwischen 110-400°	0,001986 g = 0,91%[1])	0,004406 g = 1,30%	0,004715 g = 1,94%	0,002110 g = 1,13%
3. Wasser aufgefangen	0,001399 g = 0,64%	0,001704 g = 0,52%	0,000997 g = 0,41%	0,001014 g = 0,54%
4. Gewicht des abgegebenen Gases zwischen 110-400° Differenz aus 2) u. 3)	0,000587 g = 0,27%	0,002702 g = 0,78%	0,003718 g = 1,53%	0,001096 g = 0,58%
5. Gas aufgefangen (110-400°) N.T.D.	0,453 ccm	2,092 ccm	2,618 ccm	0,787 ccm
6. Nach Absorption: N. T. D.	0,359 ccm	1,658 ccm	0,159 ccm N_2	0,095 ccm N_2
7. Absorbiert: N. T. D.	0,094 ccm	0,434 ccm	2,459 ccm O_2	0,692 ccm O_2
8. absorb Gas / gesamt Vol. N.T.D.	$\frac{0,094}{0,453} = \frac{20,8}{100}$	$\frac{0,434}{2,092} = \frac{20,8}{100}$	$\frac{2,459}{2,618} = \frac{94,0}{100}$	$\frac{0,692}{0,787} = \frac{8,79}{100}$
9. Gas × Dichte N. T. D.	0,000586 g	0,002709 g	s. Reihe 12	s. Reihe 12
9a. Volum der Luft im Gesamtvolum des aufgefangenen Gases (Vgl. Reihe 5)	0,453 ccm Luft NTD	2,092 ccm Luft NTD	0,159 ccm N_2 entspricht in Luft 0,047 ccm O_2 zusammen 0,206 ccm Luft N. T. D. = 0,11%[1])	0,095 ccm N_2 entspricht in Luft 0,028 ccm O_2 zusammen 0,123 ccm Luft N. T. D. = 0,08%[1]
10. Verbleibt im Überschuß	0,000 ccm O_2 NTD	0,000 ccm O_2 NTD	2,412 ccm O_2 N. T. D. = 1,42%	0,664 ccm O_2 N. T. D. = 0,51%
11. Entspricht Au_2O	0,0%	0,0%	36.4%	12,82%
12. Luft × Dichte + O_2 × Dichte	s. Reihe 9	s. Reihe 9	= 0,003707 g	= 0,001107 g

[1]) Die in dieser Tabelle angegebenen Prozentzahlen beziehen sich **sämtlich** auf die Gesamtmenge des Niederschlages (vgl Reihe 1 der Tabelle) aus jedem Hydrosol.

[2]) Nach **Gutbier** mit Hydrazinhydrat hergestellt.

lyse der aus den roten Hydrosolniederschlägen resultierenden Gase (Tab. Spalte I und II, Reihe 8 und 9a) ergab, daß sie stets die Zusammensetzung der Luft hatten; d. h. die Menge des absorbierten Gases stand zur Menge des gesamten Gases sehr nahe im Verhältnis 20.9 : 100; mehr Sauerstoff, als dieser Menge entspricht, wurde nicht gefunden. Es ergibt sich aus den Analysen des Niederschlages vom roten Formolgolde nach Zsigmondy, daß dieses in seinen ultramikroskopischen Teilchen tatsächlich reines metallisches Gold ist, an dem höchstens Spuren von Wasser und Luft haften.

Die Untersuchung der Koagulate aus dem „blauen Goldhydrosolen", die nach Gutbier[14]) mit Hydrazinhydrat hergestellt waren, ergab bei der analogen Untersuchung nach der oben angegebenen Methode ein gänzlich anderes Bild. Es wurden neben Wasser und Luft beträchtliche Mengen von Sauerstoff festgestellt (Tab. Spalte III und IV, Reihe 5—12).

Während das Material der hochroten Formolgoldhydrosole reines metallisches Gold ist, sind diesem in den „blauen Hydrosolen" (mit Hydrazinhydrat) bedeutende Mengen von sauerstoffhaltigen Goldverbindungen beigemischt, wodurch ihr vielfach abnormes Verhalten[15]) hinreichend erklärt wird.

An dieser Stelle erscheint es notwendig, kurz auf die bereits erwähnten Untersuchungen von Kautzky und Pauli[16]) und auf ihre Bestimmung des Oxydgehaltes kolloider Goldlösungen einzugehen. Kautzky und Pauli trocknen die feuchten Niederschläge, die sie aus nicht vollkommen ausreduzierten Goldhydrosolen durch Fällen mit Baryt erhielten, im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz und füllen dann den Exsikkator mit Kohlensäure. Diese Vorbehandlung sollte gänzlich luftfreie Präparate ergeben. Eingehende Versuche des Verfassers ergaben jedoch, daß Koagulate aus Goldhydrosolen selbst nach sehr langem Stehen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure und nachträgliches Sättigen mit Kohlensäure nicht im Entferntesten luftfrei werden. Es erwies sich, daß so vorbehandelte Koagulate gut

[14]) Ztschr. f. anorg. Chem. **31** (1902) 448.

[15]) Vgl. z. B. Steubing, Ann. d. Phys. (4) **26**, 392 (1908) und Rich. Gans, Ann. d. Phys. (4) **37**, 881 (1912).

[16]) Loc. cit.

meßbare Luftmengen sehr zäh festhielten und sie teilweise erst beim Erhitzen über 600° abgeben. Tatsächlich fanden Kautzky und Pauli bei der Untersuchung der aufgefangenen Gase die für eine Mikroanalyse nicht unerhebliche Menge von 0,2 ccm Sauerstoff neben Stickstoff. Den Ursprung des gefundenen Sauerstoffes suchen die genannten Autoren in thermisch zersetzbaren Goldoxyden, die ja Pauli von vornherein als notwendigen Bestandteil kolloider Goldlösungen annahm. Es liegt nun tatsächlich die Möglichkeit dringend nahe, daß der gefundene Sauerstoff im Koagulat eingeschlossener, beim Erhitzen losgelassener Luft entstammt. Dies wäre leicht zu entscheiden gewesen durch Feststellung des Verhältnisses von Sauerstoff zu Stickstoff in dem aufgefangenen Gase. Mehr Sauerstoff als der Proportion

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Stickstoff}} = \frac{20{,}9}{79{,}1} \text{ ccm}$$

Pentspräche, hätte zweifelsfrei auf eine andere Sauerstoffquelle als Luft, in diesem Falle auf Oxyde schließen lassen. Die genannten Autoren beraubten sich indeß des Hilfsmittels zu dieser Untersuchung selbst, indem sie die nicht vollkommen luftfreie Kohlensäure vollkommen vom Sauerstoff befreiten. Auf diese Weise fingen sie von vornherein stets eine unbekannte Menge Stickstoffs auf, von der die etwa in der Substanz eingeschlossene, aus der Luft stammende Stickstoffmenge natürlich nicht unterschieden und demgemäß auch nicht in Proportion mit dem gefundenen Sauerstoffvolumen gebracht werden konnte. Es ist also keineswegs bewiesen und muß mindestens zweifelhaft erscheinen, daß die von Kautzky und Pauli gefundenen Sauerstoffmengen auf oxydartige Körper in den Koagulaten kolloider Goldlösungen zurückzuführen sind. Auf die genaue Zusammensetzung von Koagulaten aus Goldhydrosolen verschiedener Herkunft wird in einer weiteren Arbeit eingegangen werden.

Eine notwendige Voraussetzung für die Beständigkeit und das Verhalten typischer kolloidaler Goldlösungen bilden jedenfalls oxydartige Verunreinigungen der Goldhydrosole nicht, wie das gänzliche Fehlen sauerstoffhaltiger Goldverbindungen in hochrotem Formolgoldhydrosolen zeigt.

Zur mikroanalytischen Schwefelbestimmung.

Von O. Wintersteiner, Graz.
(Aus dem med.-chem. Institut der Universität Graz).

Die Schwierigkeiten ,die die Aufbringung des $BaSO_4$-Niederschlages auf die Filterschicht bei der mikroanalytischen Schwefelbestimmung nach Pregl[1]) dem Anfänger erfahrungsgemäß bereitet, ließ es wünschenswert erscheinen, die Ueberführung des Niederschlages in den Mikro-Neubauertiegel automatisch durch Übersaugen durch einen Heber, ähnlich wie bei der Halogenbestimmung, vorzunehmen. Infolge des hohen spezifischen Gewichtes des sehr fein kristallinischen $BaSO_4$-Niederschlages ,welcher den Wasserteilchen keine so große Angriffsfläche bietet wie die grobflockigen, zusammengeballten Silberhalogenide, gelingt dies jedoch erst vermittelst eines Kunstgriffes, nämlich der Anwendung von sehr englumigen Heberröhrchen, in welchen eine sehr große Stromgeschwindigkeit herrscht. Die automatische Überführung von $BaSO_4$-Niederschlägen wurde, außer in einer kurzen Notiz von Holtz[2]), neulich von O. Wagner[3]) beschrieben: Holtz verwendet dazu das gewöhnliche Pregl'sche Halogenfilterröhrchen, Wagner ein solches aus Quarzglas, in dem der Niederschlag auf 500—600° erhitzt werden kann. Ich konnte jedoch durch eine Reihe von Versuchen feststellen, daß das Halogenfilterröhrchen zur Filtration von Bariumsulfatniederschlägen deshalb ungeeignet ist, weil die ganz feinen Niederschlagsteilchen allmählich in die unteren Partien der Asbestschicht eingeschwemmt und schließlich durchgerissen werden. Die ersten 6—7 Bestimmungen lieferten richtige, die folgenden zu niedrige Werte. Der Mikro-Neubauertiegel hingegen ist auch für sehr fein verteilte Niederschläge undurchlässig und nach jeder Bestimmung leicht zu reinigen, wogegen das Auswaschen des Filterröhrchens mit heißer konzentrierter Schwefelsäure ziemlich umständlich ist und die vollständige Entfernung des $BaSO_4$ aus dem Innern der Asbestschich-

[1]) Die quantitative org. Mikroanalyse, 2. Aufl. S 140.
[2]) Ber. 55, 1496.
[3]) Ztschr. f. angew. Chemie 36, 494. (1923).

te nicht immer mit Sicherheit gewährleistet, so daß auch dann noch zu niedrige Resultate infolge Durchreißens der übrig gebliebenen Anteile zu befürchten sind.

Zur Überführung des Niederschlages in den Tiegel benütze ich die nebenstehend abgebildete Vorrichtung (Fig. 1).

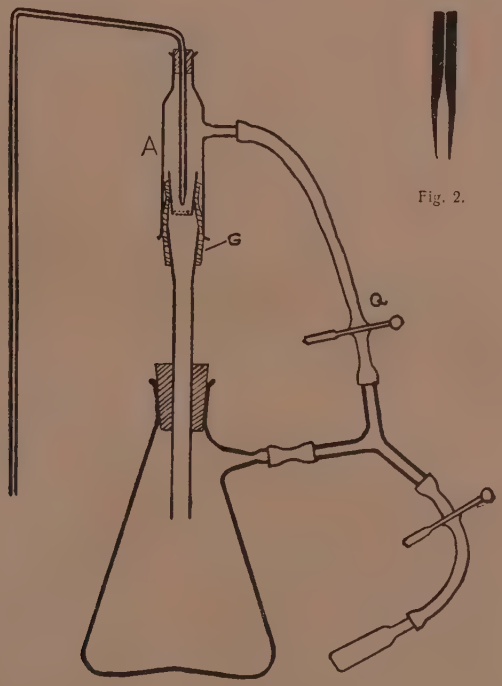

Fig. 1.

Fig. 2.

Das Heberrohr ist wie bei Holtz und Wagner sehr englumig (am besten aus einer Thermometerkapillare von zirka 0.8 mm Innendurchmesser gebogen) und am Ende des kurzen Heberarmes etwas ausgeweitet (Fig. 2), um größere Tropfen zu erzielen. Die Mündung befindet sich nur wenige Millimeter ober der Filterfläche des Tiegels, so daß der heraustretende Tropfen den Tiegelboden schon berührt, bevor er in den freien

Fall übergeht. Das Heberrohr wird mittels eines kurzen Schlauchstückes in einem Glasaufsatz A befestigt, welchen man sich am besten aus einer Eprouvette durch Ansetzen eines verengten Teiles und eines seitlichen Röhrchens herstellt. Er sitzt auf der Gummimanschette G luftdicht auf, das seitlich angesetzte Rohr steht durch einen Schlauch mit Quetschhahn und ein T-Rohr einerseits mit dem Kolben, anderseits mit dem Ansatzstück, an welchem mit dem Mund das Vakuum erzeugt wird, in Verbindung. Diese Vorrichtung hat folgenden Zweck: Das Vakuum im Kolben überträgt sich nur dann durch den Tiegelboden in den Raum oberhalb desselben, wenn der Tiegel entweder ganz trocken ist, oder wenn sich etwas Flüssigkeit ober der Filterschichte im Tiegel befindet, also nur so lange, als ständiger Zufluß durch das Heberrohr erfolgt; hört jedoch der Zufluß auf, so bilden die letzten Flüssigkeitsbestandteile in den Filterporen infolge eines Oberflächenspannungsphänomens eine Art Membran, welche die Übertragung selbst eines ziemlich starken Unterdruckes auf den Raum oberhalb des Tiegels verhindert. Um neue Flüssigkeitsmengen durch den Heber in den Tiegel zu bringen und dadurch die weitere Filtration zu ermöglichen, muß durch kurzes, ruckartiges Öffnen des Quetschhahnes Q die Verbindung mit dem Kolben hergestellt werden. Würde man den Quetschhahn zu lange offen lassen, so würde die Flüssigkeit durch den Tiegelboden nicht mit derselben Schnelligkeit entfernt werden, als sie durch den Heber zufließt und den Tiegel bis zum Überlaufen anfüllen. Um ein allzu schnelles Hinüberreißen der Flüssigkeit durch den Heber beim Öffnen des Quetschhahnes und ein Verspritzen des Niederschlages zu vermeiden, ist es zweckmäßig, durch Einführung von mehreren kleinen, festgestopften Wattebäuschchen in das Schlauchstück zwischen Ansatzröhrchen und Quetschhahn oder besser noch durch Einschaltung einer haarfeinen Kapillare einen Sicherungswiderstand zu setzen.

Die Überführung des Niederschlages erfolgt in der gebräuchlichen Weise durch Anwendung von Wasser und Alkohol. Immer wenn Heberrohr und Tiegel leer goworden sind, muß das Ansaugen neuer Mengen von Waschflüssigkeit durch kurzes Oeffnen des Quetschhahnes Q erfolgen. Ist die Filtration beendet, so wird der Aufsatz A samt Heber-

rohr abgehoben, die Verbindung mit dem Schlauch gelöst, das Heberrohr samt Stopfen vorsichtig und ohne die Innenwand des Aufsatzes zu berühren herausgezogen und kleine, etwa am Heberrohr haftende Niederschlagsteile in den Tiegel gespült.

Die Fällung des Bariumsulfats nehme ich in gut ausgedämpften kleinen Glasschalen durch tropfenweisen Zusatz von ca. zweiprozentiger Bariumchloridlösung in der Hitze, unter Anwendung eines ziemlich großen Überschusses, vor. Bei Fällungen, die auf diese Weise erhalten wurden, konnte ich nach Glühen und nochmaligem Auswaschen nie größere Gewichtsabnahmen als höchstens 0.03 mg beobachten. Nach der Fällung wird auf zirka 3—4 ccm eingeengt. Das Absaugen erfolgt unmittelbar aus der Schale, in welcher auch sehr kleine Niederschlagsmengen leicht sichtbar sind; etwa am Glas haftende Spuren kann man durch Reiben mit dem Schnepfenfederchen loslösen.

Die Vorrichtung hat sich auch bei der quantitativen Ueberfüllung des Niederschlages von Magnesium-ammonium-arseniat in den Tiegel bei der Arsenbestimmung in organischen Substanzen nach H. Lieb*) bewährt.

Zur Mikro-Nickelbestimmung.

Von I. Pollak.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für analytische Chemie, Technische Hochschule, Wien).

Für die Bestimmung des Nickels ist von R. Strebinger[1]), das jedem Analytiker geläufige Dimethylglyoxim-Nickel als Wägungsform vorgeschlagen worden und es zeigte sich in unzähligen Versuchen, daß diese Bestimmungsform in der Mikroanalyse ebenso gute Dienste leistet wie in der Makroanalyse und bei einiger Uebung immer befriedigende Ergebnisse gewährt. Der Anregung R. Strebingers folgend, daß es für die Mikroanalyse von großer Bedeutung sei,

*) Pregl, l. c. S. 158.

[1]) Oesterr. Chemiker-Zeitung 1918, Nr. 8.

einerseits Wägungsformen mit großen Molekülkomplexen zu verwenden, andererseits die Minimalmenge des gelösten Stoffes zu ermitteln, welche auf mikroanalytischem Wege noch mit Sicherheit quantitativ bestimmt werden kann, wählte ich absichtlich diese Methode, um die kleinste, noch quantitativ faßbare Menge an gelöstem Nickel zu ermitteln. Da ja die Empfindlichkeit dieser Reaktion bekanntlich sehr groß ist, war die Möglichkeit von vornherein gegeben, bei den Untersuchungen schon von sehr kleinen Nickel-Mengen auszugehen. Zu diesem Zwecke wurden 3.312 g Kahlbaumsches Nickelamoniumsulfat $+6\,H_2O$ in 500 ccm Wasser gelöst, entsprechend einem Nickelgehalt von 0.9863 mg im ccm und damit eine Reihe von Bestimmungen durchgeführt. Ich ging von 5 ccm dieser Lösung aus und schon die ersten Versuche ließen erkennen, daß das Arbeiten mit weitaus verdünnteren Lösungen möglich ist, da sich bei der Filtration des Niederschlages, der im Verhältnis zu den Mikromethoden in so großen Mengen vorhanden war, Schwierigkeiten zeigten, die zu gewaltigen Fehlerquellen Anlaß gaben und daher auch die Resultate nicht befriedigend ausfielen. Aus dem Umstande, daß 5 ccm der Lösung, einen Nickelgehalt von 4.8315 mg entsprechend, keine brauchbaren Analysenwerte lieferten, folgt, daß für die mikroanalytische Bestimmung des Nickels, deren Gehalt nicht über 3.5—4 mg Ni hinausgehen darf.

	Nr.	ccm	Auswage in mg	Gefunden Ni in mg	Differenz
500 ccm enthalten 0.49315 g 1 ccm = 0,9863 mg Ni	1	3	14.592	2.964	△ + 0.005
	2	3	14.539	2.953	△ — 0.006
	3	2	9.653	1.961	△ — 0.0116
	4	2	9.684	1.966	△ — 0.0066
	5	1	4.866	0.9884	△ + 0.0021
	6	1	4.847	0.9846	△ — 0.0017
1000 ccm enthalten 0,09863 g Ni 1 ccm = 0,09863 mg Ni	7	5	2.382	0.4848	△ — 0.0083
	8	2	0.955	0.1940	△ — 0.0033
	9	2	0.996	0.2023	△ + 0.005
	10	1	0.429	0.0872	△ — 0.0114
	11	1	0.522	0.1060	△ + 0.0073
	12	1	0.465	0.09446	△ — 0.0041

Nachdem bei weiteren Versuchen ohne Schwierigkeit immer befriedigende Werte erhalten werden konnten[2]), verdünnte ich diese Lösung auf das 10 fache, entsprechend einem Nickelgehalt von 0.09863 mg im ccm und führte nun eine zweite Reihe von Versuchen durch, wieder von 5 ccm der Lösung ausgehend. Nun zeigen die Werte, wie in der untenstehenden Tabelle ersichtlich ist, bei Anwendung eines ccm der Nickelammoniumsulfatlösung schon Schwankungen, die außerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen und daher kann man, wenn man alle unvermeidlichen Fehler in Betracht zieht, annehmen, daß die noch quantitativ bestimmbare Menge an Nickel 0.12—0.14 mg beträgt.

Zu erwähnen wäre noch, daß das lästige Hinaufkriechen des Nickel-Dimethylglyoxim-Niederschlages an den Wänden des Fällungsrohres, das auch bei größter Reinheit der Glasgefäße zuweilen vorkommt, in der Weise eingeschränkt werden kann, daß man die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, indem man zu der kalten Lösung einige Tropfen sehr verdünntes Ammoniak[3]), dann einen geringen Ueberschuß der 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung und schließlich einige Tropfen verdünntes Ammoniak zufügt, worauf man die Fällungsröhre nach geringem Schwenken, um Durchmischung zu erreichen, in ein heißes Wasserbad einsetzt und dort ca. eine halbe Stunde beläßt. Die Filtration des Niederschlages erfolgt nach völligem Absitzen desselben, der dann in der üblichen Weise weiter behandelt wird.

Eine Pipette für mikrochemische Untersuchungen.

Von Dr. A. Nagy, Innsbruck.

Seit Jahren benütze ich für mikrochemische Zwecke eine Art Pipette, welche gegenüber der von Hellmann*) in dieser Zeitschrift beschriebenen noch einige Vorteile bietet.

---

[2]) Sämtliche Wägungen wurden auf der Mikrowage von der Firma Jos. Nemetz, Wien, durchgeführt.

[3]) Dazu eignet sich am besten das zur Bestimmung verwendete ammoniakalische Waschwasser.

*) Mikrochemie 1923. S. 48.

Die Gepflogenheit, mit dem Munde Flüssigkeiten in eine Pipette anzusaugen, der man selbst in medizinischen und hygienischen Instituten begegnet, hat mir immer einen unbehaglichen Eindruck gemacht, und sollte, angesichts ihrer Bedenklichkeit, schon aus didaktischen Gründen verlassen werden.

Meine Pipette für kleine Flüssigkeitsmengen, besteht aus einer engen graduierten, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche mittels eines Gummischlauches mit einer gläsernen Pravatzspritze von 1 ccm Inhalt verbunden ist. Solche Spritzen, welche am Konus etwas beschädigt sind, oder deren Kolben nicht ganz schließt, sind bei Händlern chirurgischer Instrumente oft als wertlose Abfallsware sehr billig zu erhalten und billiger als Gummikappen. Mittels Vaseline läßt sich ein etwa undicht gehender Kolben meist ganz dicht gehend machen. Die Spritze gestattet eine genaue Dosierung der aufgesogenen Flüssigkeitsmenge im Groben und die Graduierung der Pipette ermöglicht die Ablesung im Feinen. Die Dauerhaftigkeit der Glasspritze ist größer als die einer Gummikappe.

Referate.

H. Dieterle: Gehaltsbestimmung alkaloidhaltiger Drogen des Deutschen Arzneibuches 5, ausgeführt mit möglichst kleinen Drogenmengen. Archiv d. Pharmazie. 1923. Band 261, Seite 77 ff.

Im Hinblick auf die große Bedeutung der Wertbestimmung von alkaloidhaltigen Drogen, deren Durchführung aber nach den Vorschriften des Deutschen Arzneibuches oft sehr umständlich und kostspielig ist, hat Dieterle mit einigen Mitarbeitern Arbeitsmethoden ausgearbeitet, bei welchen mit geringen Mengen an Drogen und Reagenzien das Auslangen gefunden werden kann. Es werden dabei 0.2—5 g Drogen verarbeitet; die Gehaltsbestimmung geschieht auf maßanalytischem Wege, und zwar wird die mittels Feinbüretten abgemessene, zur Lösung der Alkaloide verwendete Salzsäure unter Anwendung von Methylrot als Indikator titriert. Aus der Differenz der zugesetzten und der bei der Lösung der Alkaloidbasen nicht verbrauchten Säure ergibt sich die durch die Alkaloide gebundene Säurenmenge, aus welcher der entsprechende Alkaloidgehalt rechnerisch ermittelt wird. Derartige Untersuchungen wurden durchgeführt mit:

Rad. Ipecacuanhae.

Arbeitsweise: 0.5 g gepulverte Brechwurzel werden mit 5 g Aether+3 g Chloroform und 0.5 g Natriumcarbonatlösung und 0.5 g Wasser kräftig

in einem Zeitraum von 1 Stunde durchgeschüttelt. Nach Zusatz von 0.2 g Tragantpulver, abermaligem Schütteln und erfolgter Klärung Absetzenlassen wird durch das Chloroform-Aethergemisch abgegossen, der Rückstand 2 mal mit 3 ccm einer Chloroform-Aethermischung (3 : 5) gewaschen. Die vereinigten Ausschüttelungen werden nach dem Eindampfen zur Trockene in 5 ccm Aether gelöst, mit 5 ccm n/10-Salzsäure und 5 ccm Wasser versetzt. Nach dem Verjagen des Aethers wird unter Anwendung von Methylrot als Indikator mit n/10-Kalilauge zurücktitriert (1 ccm n/Salzsäure = 0.02482 g Alkaloide).

Cortex Chinae.

0.2 g feingepulverte Droge + 0.2 g 25%ige Salzsäure + 1 g Wasser werden 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten (unter häufigem Umschütteln) werden 5 g Chloroform + 5 g 15%ige Natronlauge und nach Schütteln durch 10 Minuten 5 g Aether hinzugefügt. Nach einstündigem Stehen wird nach Zusatz von 0.2 g Tragantpulver und vollständige Klärung das Chloroform-Aethergemisch abgegossen, der Rückstand zweimal mit 5 ccm des Gemisches nachgewaschen und werden von den vereinigten Auszügen $^2/_3$ abdestilliert. Nach dem Erkalten wird der Destillationsrückstand + Nachspülflüssigkeit (5 ccm Aether) im Scheidetrichter mit 5 ccm n/10-Salzsäure und noch zweimal mit destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Mit der Salzsäure wurde vor dem Ausschütteln im Scheidetrichter das Destillierkölbchen ausgespült und dieses noch zweimal mit 5 ccm Wasser nachgespült. Die vereinigten salzsauren Auszüge werden mit n/10 Kalilauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert. (1 ccm n/10-Salzsäure = 0.0309 g Chinin und Cinchonin).

Fol. Belladonnae.

5 g feingepulverte Droge werden nach Verreiben mit 6 Tropfen konz. Schwefelsäure und 5 ccm Wasser unter Umschütteln durch 2 Stunden extrahiert. Die Flüssigkeit wird hierauf durch einen Wattebausch vorsichtig filtriert, so daß möglichst wenig Substanz auf die Watte gelangt. Der Wattebausch mit dem mitgerissenen Untersuchungsmaterial wird zum Rückstand hinzugegeben, ebenso werden dem Trichter etc. anhaftende Teilchen mit 50 g Aether quantitativ zurückgespült. Die ätherische Suspension wird nach Zusatz von 3 ccm 25%igem Ammoniak und 5 g Wasser durch $^1/_2$ Stunde wiederholt durchgeschüttelt. Von der filtrierten ätherischen Lösung werden 30 g (= 3 g Droge) auf $^1/_3$ eingeengt, unter zweimaligem Nachspülen des Kölbchens mit je 5 ccm Aether in einen Scheidetrichter gebracht und mit 5 ccm n/50-Salzsäure und 2×5 ccm Wasser ausgeschüttelt. Die vereinigten sauren Auszüge werden mit n/50-Kalilauge titriert. (Methilrot als Indikator). (1 ccm n/50 - Salzsäure = 0.00578 g Hyosciamin).

Cortex Granati.

3 g feingepulverte Droge + 40 g Aether + 8 g 15%ige Natronlauge werden nach $^1/_2$ Stunde (nach häufigem Umschütteln) filtriert, vom ätherischen Filtrat 2.0 g Aether (= 1.5 g Droge) auf die Hälfte abgedunstet, mit

5 ccm n/50-Salzsäure und 10 ccm Wasser versetzt und der Aether vollständig verjagt. Die überschüssige Salzsäure wird mit n/50-Kalilauge zurücktitriert. Methylrot als Indikator (1 ccm n/50 Salzsäure = 0.00296 g Granatrindenakalkaloide).

Rhizoma Hydrastis.

0.6 g Drogenpulver + 10 g Aether + 1 ccm 10%ige Ammoniakflüssigkeit werden innerhalb 1 Stunde wiederholt durchgeschüttelt, nach Zufügen von 0.2 g Tragant durch zwei Minuten abermals kräftig geschüttelt. Nach erfolgter Klärung wird die Aetherlösung abgegossen, der Rückstand dreimal mit je 3 ccm Aether nachgespült, hierauf die vereinigten ätherischen Auszüge zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wird mit 5 ccm n/10-Salzsäure + 3 ccm Wasser + 3 ccm Aether aufgenommen, der Aether auf dem Wasserbade verdunstet und die überschüssige Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange als Indikator mit n/10-Kalilauge zurücktitriert. (1 ccm n/10-Salzsäure=0.0383 g Hydrastin).

Semen Strychni.

0.5 g Drogenpulver + 3 g Chloroform + 6 g Aether werden innerhalb $^1/_2$ Stunde wiederholt durchgeschüttelt, dann mit 1 ccm 10%iger Ammoniaklösung und 1 ccm Wasser durch 10 Minuten geschüttelt. Nach Zufügen von 0.2 g Tragant, abermaligem Schütteln und Absetzenlassen wird das Chloroform-Aethergemisch nach vollständiger Klärung abgegossen, der Rückstand zweimal mit je 2 g Cloroform + 4 g Aether nachgewaschen und die vereinigten Auszüge zur Trockene eingedampft. Nach Lösen des Rückstandes in 4 ccm n/10-Salzsäure + 4 ccm Wasser unter Zufügen von 2 ccm Aether wird nach Abdunsten des Aethers die überschüssige Salzsäure mit n/10-Kalilauge unter Verwendung von Methylrot als Indikator zurücktitriert. (1 ccm n/10-Salzsäure = 0.0364 g Alkaloidgemisch).

Morphium im Opium.

0.3 g Drogenpulver werden nach Mischen mit 0.12 g gepulvertem gelöschtem Kalk und 6 g Wasser unter häufigem Umrühren durch 1 Stunde gut bedeckt stehen gelassen, dann filtriert. 4 g des Filtrates (= 0.2 g Opium) werden nach Lösung von 0.1 g Ammoniumchlorid mit 1 ccm säurefreiem Essigäther oder Aether 10 Minuten lang kräftig durchgeschüttelt. Hierauf nochmaliger Zusatz von 2 ccm Essigäther, bezw. Aether, Filtration der ätherischen Schichte ,dann abermaliger Zusatz von 1 ccm Essigäther, bezw. Aether zur wässerigen Schichte. Filtration auch der wässerigen Schichte durch das gleiche Filter und Trocknen des Filters und Kölbchens mit den an den Wänden haftengebliebenen Morphinkristallen bei 100°. Die Kristalle im Kölbchen werden mit 5 ccm n/50-Salzsäure gelöst und durch Auftropfen dieser Säure auf das Filter auch die dort vorhandenen Kristalle gelöst. Kölbchen und Filter werden zwei- bis dreimal mit einigen ccm Wasser nachgespült. In der auf 25 ccm aufgefüllten Lösung werden 20 ccm (= 0.16 g Opium) mit n/50-

Kalilauge auf überschüssige Säure unter Verwendung von Methylrot als Indikator titritiert. (1 ccm n/50-Salzsäure = 0.005704 g Morphin).

Die Brauchbarkeit dieser Methoden wird durch Beispiele erwiesen.

Mayrhofer.

H. Brunswik: Die Grenzen der mikrochemischen Methodik in der Biologie. Die Naturwissenschaften, 1923, Jg. 11, p. 881.

Das Referat sucht rechnerisch zu zeigen, daß die biologische oder Zellmikrochemie, die für den Nachweis von Reserve- und Gerüstsubstanzen, sowie von Sekreten und Exkreten der Zelle so wertvolle Dienste leistet, bei der gegenwärtigen Methodik für den Nachweis der jeweils in minimalen Mengen vorkommenden Stoffwechselprodukte versagt. Verfasser präzisiert die bekannten Grundforderungen für einen „zellmikrochemischen" Nachweis, zeigt an einer der besten anorganischen Reaktionen, dem Nachweis des Chlors als Photochlorid nach Macallum, die Grenzmöglichkeiten eines zellokalisierten Nachweises und errechnet an drei Problemen der Pflanzenphysiologie, die eben im Mittelpunkt des Interesses und der Bearbeitung stehen, die Unmöglichkeit, die in Betracht kommenden Stoffe in der Zelle mikrochemisch nachzuweisen. So den Formaldehyd als Assimilationszwischenprodukt, die Phytosterine in der Plasmahaut und die Aminosäuren beim Eiweißauf- und -abbau. Schließlich streift er die Versuche, verfeinerte Methoden auszuarbeiten, die ein Suchen nach einer „Uebermethode" darstellen. G. Klein.

Th. v. Fellenberg: Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur I. Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene (veröffentlicht vom Eidg. Gesundheitsamt) 1923, XIV/Heft 4, Seite 161.

Zum Nachweis sehr geringer Mengen von Jod in Salzen, pflanzlichen und tierischen Organen, Niederschlägen, verschiedenen Wässern etc., benützt Fellenberg nach durchgeführter Mineralisierung auf makrochemischem Wege auch mikrochemische Methoden. Die Bestimmungen werden kolorimetrisch oder titrimetisch durchgeführt. Hier sei nur auf die vom Autor verwendeten, in der Originalarbeit näher beschriebenen und auch abgebildeten Apparate hingewiesen. In einfachen Fällen werden sogenannte Jodausschüttelungsröhrchen mit einem Fassungsraum von 2 ccm zur kolorimetrischen Jodbestimmung verwendet. Das durch Nitritschwefelsäure freigemachte Jod wird in möglichst wenig Chloroform (0.02 ccm) gelöst und der Gehalt aus dem Grade der Verfärbung bestimmt. Zum Vergleich dienen Lösungen von bekanntem Gehalt. Als verbesserte Form kann das Centrifugiermikrokolorimeter bezeichnet werden. Der Hauptteil des Apparates besteht aus zwei auf der einen Seite ausgebauchten Gefäßen (Centrifugierröhrchen) mit flachem Boden. Am unteren Teile ist eine mm-eilung bis zu 15 mm Höhe aTngebracht. Der Fassungsraum beträgt 3 ccm. Zur Einstellung auf eine gewisse Schichthöhe dienen zwei ebenfalls am unteren Ende flach geschliffene Glasröhrchen, welche in die Gefäße eingetaucht werden. Zur Feststellung der Farbennuance dient ein Holzgestell, in welchem die beiden Gefäße mit einer geringen

Neigung zueinander — um beide Farben mit einem Auge beobachten zu können — fixiert sind. Ebenso werden mittels einer Feder die eingetauchten Glasröhrchen in einer bestimmten Höhe nach entsprechender Einstellung festgehalten. Die Beleuchtung erfolgt von unten, durch mittels einer Milchglasscheibe reflektiertes Licht. Der Vergleich der Verfärbung der Chloroformschichte geschieht mit einer Lösung von bestimmten Gehalt, die Berechnung aus den Schichthöhen in üblicher Weise. Der Apparat ist nach dem Prinzip des Dubosq'schen Kolorimeters gebaut. Zur leichteren Trennung der wässerigen und Chloroformschichte wird ein Zentrifugalscheidetrichter verwendet. Dieser besteht aus einem zylindrischen Scheidetrichter, welcher in ein zweites zylindrisches Gefäß eingeschliffen ist. Fassungsraum 30 ccm. Die Dimensionen sind so gehalten, daß der Apparat nach Entfernung einer Messinghülse in eine Gerber'sche Zentrifuge paßt. Titrimetrisch erfolgt die Bestimmung des Jods in der Chloroformausschüttelung nach Zufügen von überschüssigem Chlorwasser, etwas Salzsäure und Einengen auf $^1/_2$ des ursprünglichen Volumens. Die Titration wird nach Zufügen von Jodkali und Stärkelösung mit n/100-Thiosulfatlösung durchgeführt. Mayrhofer.

G. Kalb: Erzmikroskopische Untersuchung des Castillit. Centralb. f. Min. S. 545—547.

Das als Castillit seinerzeit (1866) von C. F. Rammelsberg beschriebene Mineral, welches als silberhältiges Buntkupfererz angesehen wurde, besteht laut Erzmikroskop-Ueberprüfung aus einem innigen Gemenge von Zinkblende, Fahlerz, Buntkupfererz, Bleiglanz, Silberkupferglanz und und Stromeyerit ($Ag_2S.Cu_2S$.)! R. Grengg.

F. Rinne: Ermittlung des spezifischen Gewichtes von Steinsalz und Kalkspat auf röntgenometrischem Wege. Centralbl. f. M. usw. 1923, S. 1—2.

Nachdem bei Ermittlung des spez. Gewichtes auf röntgenometrischem Wege die störende Wirkung von Poren, Einschlüssen u. dgl. fast völlig in Wegfall kommt, außerdem der Gang des Verfahrens sich rechnerisch selbst kontrolliert, dürften die erhaltenen Werte als sehr genau anzusehen sein.

$$\text{Spez. Gew. } s. = \frac{n \cdot MG}{Vg \cdot N}$$

wobei
n Molekülzahl im Elementarkörper
N 6.06×10^{23} Loschmidt'sche Zahl
MG Molekulargewicht
Vg Volum d. Elementarkörpers.

Es wurden ermittelt für Steinsalz:
Kantenlänge d. Elementarwürfel $a = 5.62800 \times 10^{-8}$ cm
$n = 4$ $s = 2.1647$
für Kalkspat = $s = 2.7101$
R. Grengg.

K. Schloßmacher: Die sekundäre Erzmineralparagenesis des Kupferschiefers. Centralbl. f. Min. usw. S. 257—264.

Der Kupferschiefer des Eislebener Revieres wurde systematisch mit dem Metallmikroskop untersucht. Außer den bereits als Hauptkupfererz

bekannten Buntkupfererz, Kupferglanz, Kupferkies wurde fast überall Fahlerz in beträchtlicher Menge nachgewiesen. Verfasser kommt zum Ergebnis, daß die genannten Erze eine sekundäre Mineralparagenesis bilden. Die von Schneiderhöhn als vererzte Schwefelbakterien hingestellten Gebilde in Kupferschiefer wurden nach eingehender Untersuchung als sekundär vererzte primäre Pyrit- oder Markasit-Konkretionen hingestellt.
R. Grengg.

J. Kisser: Histochemische Untersuchung einiger flavonführender Farbhölzer. Sitzber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math. naturw. Kl. I. Abt. Bd. 132. 1923, p. G.

Verfasser gibt eine histochemische Charakteristik der für die Warenbestimmung wichtigsten durch Flavonfarbstoffe gefärbten Hölzer, resp. der betreffenden Farbstoffe, nämlich Brasilin, Hämotoxylin, Robinin, Fisetin und Morin auf Grund ihrer Löslichkeit, Farbenreaktionen mit Säuren und Alkali, der Bildung gefärbter Metallacke und ihres Reduktionsvermögens. Die von Klein für alle Flavone im Prinzip ausgearbeitete Kristallisationsmethode mit HCl-Dampf im Sublimationsringe führte auch hier mit Ausnahme von Hämotoxylin zu kristallisierten Produkten im Gewebe. Infolge der Absorption der Stoffe in der Membran gestaltete sich der Nachweis schwieriger. G. Klein.

G. Klein u. A. Limberger: Zum Kreislauf des Schwefels im Boden. Biochem. Ztschr. 1923, Bd. 143, p. 473.

Von Thiosulfatbakterien ausgeschiedener kristallisierter Schwefel wurde nach Emichs Methode für Sulfide durch Zusatz von von $CaCl_2$ und Oxydation mit Brom an Ort und Stelle in Gips umgewandelt und als solcher identifiziert. G. Klein.

G. Klein u. K. Pirschle: Nachweis und Verbreitung der Phytosterine im Milchsaft. Biochem. Ztschr. 1923, Bd. 113, p. 475.

Der bis jetzt mangelhafte mikrochemische Nachweis der Phytosterine konnte mit alkoholischer Digitoninlösung in der Hitze eindeutig durchgeführt werden. Reinere Reaktionen erhält man, wenn man die Phytosterine aus dem Milchsaft im Vakuum unter Kühlung heraussublimiert — man erhält meist Tröpfchen, aber auch Kristalle — und erst das Sublimat mit alkoholischer Digitoninlösung prüft. Auch Euphorbon konnte auf diesem Wege, im Gegensatz zu Brunswik, nachgewiesen und seine Verbreitung auch in anderen Milchsäften als den der Euphorbiacen gezeigt werden. Mit Hilfe der genannten Reaktion konnte das charakteristische Vorkommen von Euphorbon bezw. andere Phytosterinen in allen milchsaftführenden Pflanzen dargetan werden. G. Klein.

R. E. Liesegang: Nachweis geringer Eisen- und Kupfermengen in Leinen, Papier oder tierischen Geweben. Ztschr. f. wiss. Mikroskopie 1923, Bd. 40. H. 1.

Spuren der genannten Metalle können bei der Leinenbleiche oder auf photographischem Papier sehr störend wirken. Der Nachweis des betreffenden Metalles sowie seiner Oxydationsstufe gelingt leicht mit Ferro- oder Ferrizyankalium bei Nachbehandlung mit HCl nicht in wäs-

seriger, sondern in Gasform, eine Methode, die auch an tierischen Geweben möglich ist und sich auch sonst schon bewährt hat.

G. Klein.

F. W. Neger: Neue Methoden und Ergebnisse der Mikrochemie der Pflanzen. Flora 1923, Neue Folge, 16. Bd., p. 313.

Einfacher Indigonachweis im Blatt durch kurzes Anwärmen über einem Mikrobrenner. Es entsteht um die erwärmte Stelle ein blauer Ring, der nach Entgrünen mit Alkohol eine massenhafte Ansammlung von Indigokriställchen zeigt. Diese Art des Nachweises muß deshzalb hervorgehoben werden, weil sie im Freien an Ort und Stelle mit einem Zündholz den Nachweis ermöglicht.

Die Sekretkugeln in den Blättern vieler Begoniaarten sind nicht Gummiharz, sondern bestehen aus fettartigen Stoffen — vielleicht auch Phytosterin — die jedenfalls freie Fettsäuren enthalten, da sie bei entsprechender Behandlung schöne Myelinformen geben. Eine durchgehende Untersuchung steht noch aus. Die umstrittene Frage, ob die Schollen in den Blättern von Symplocosarten aus Aluminium bestehen, sucht Verfasser dadurch zu klären, daß er Keimlinge von S. japonica in Al haltigen und Al freien Lösungen zieht. Die Pflanzen ohne Al gedeihen schlecht oder nicht, die mit Al sehr gut. Diese zeigen nur teilweise die Konkremente, durchaus aber bei der Aschenprobe — Bestimmung von Al als Caesiumalaun starken Al Gehalt. Die Symplocosarten dürften eine gewisse Menge Al in den Membranen und erst den Ueberschuß aus Schollen in den Zellen ablagern. G. Klein.

Conrad Stich: Die fraktionierte Lösung bei der mikroskopischen Arzneimittelprüfung. Pharmazeutische Zeitung 68/349.

Zur Prüfung von Arzneimitteln auf Verunreinigung wird die fraktionierte Lösung angewendet. Auf hohlgeschliffenem Objektträger wird ein Tröpfchen Cedernöl oder 10%iger Gelatinlösung in den Hohlschliff eingetragen, eine Spur des Untersuchungsmaterials aufgestäubt, dann das Lösungsmittel mit einer Pipette zugefügt und die Lösungsvorgänge unter dem Mikroskop beobachtet. Bei 10%iger Gelatinlösung wird eine Spur im Hohlschliff durch Erwärmen verflüssigt und nach Zufügen des Untersuchungsmateriales die Beobachtung durchgeführt. Als Beispiel bringt der Autor die Prüfung von Cocainhydrochl. auf Acetylsalicylsäure und Kochsalz, verweist aber auch noch auf andere Anwendungsgebiete, wie Farbenreaktionen. Mayrhofer.

O. Weigel: Ueber die Farbenänderung von Korund und Spinell mit der Temperatur. Neues Jahrb. f. Min. usw. XLVIII. Beilage, Bd. S. 274—309.

Orientiert geschliffene Blättchen von künstl. Rubin sowie Kriställchen von Spinell und Plättchen von natürl. Saphir wurden in Asbestscheiben mit Marquardt'scher Masse eingekittet und normal zur Ofenachse in einem horizontalen elektrischen Röhrenofen erhitzt. Die Kristallplättchen wurden mit Starkstrombogenlampen unter Verwendung eines Kondensators durchleuchtet und anderweits auf dem oberen Spaltteil eines

Glanschen Spektralphotometers abgebildet. Gearbeitet wurde bei Temperaturen von 100, 500, 900, 1200—1300 Grad. Aus den erhaltenen relativen Durchlässigkeiten wurden die Intensitäten der Grundempfindungen bestimmt und so nach dem Vorgange von König und Dieterici die Farben der geprüften Minerale für die verschiedenen Versuchstemperaturen berechnet. Es zeigten sich gute Uebereinstimmungen mit den direkten Beobachtungen anderer Autoren. Die Messungen bestätigen die Regel I. Königsberger „In festen selektiv absorbierenden Körpern bewirkt steigende Temperatur eine Verschiebung der Absorptionskurve nach größeren Wellenlängen und in vielen Fällen eine geringe Ausdehnung des Absorptionsgebietes." Ueber die aufgeschriebenen Farbenänderungen muß auf die sehr lesenswerte Originalbehandlung hingewiesen werden. Eine Untersuchung anderer Minerale auf dem von Weigel eingeschlagenen Wege scheint sehr aussichtsreich zu sein. R. Grengg.

Bücherschau.

K. Hanovsky und P. Artmann. Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatriumgange. Dritte, umgearbeitete und vermehrte Auflage.

Dieses Werk liegt innerhalb von 4 Jahren bereits in seiner 3. Auflage vor, was schon für sich dessen Brauchbarkeit aufzeigt. Die Bezeichnung, Anleitung zur qual. Analyse nach dem Schwefelnatriumgange entspricht eigentlich nicht mehr seinem Inhalte, denn wenn auch die Anordnung der einzelnen Elemente nach dem Na_2S Gange von G. Vortmann erfolgt, so stellt das Buch doch schon einen außerordentlich gründlichen und mit viel Geschick auf einen engen Raum zusammengedrängten Abriß der qualit. Analyse dar, der auch die Analyse der selteneren Elemente und der Säuren berücksichtigt. Die Verfasser sind sichtlich und mit Erfolg bestrebt, in ihrer Darstellung den modernen Ergebnissen der analytischen Chemie Rechnung zu tragen, was von vielen umfangreicheren Werken leider noch nicht gesagt werden kann. So sind die bedeutungsvollen Ergebnisse der Forschungen F. Feigls, insbesondere dessen Tüpfelreaktionen, bereits weitgehend aufgenommen, von denen die Verfasser in ihrem Vorworte mit Recht sagen, daß sie der qualitativen Analyse ganz neue Richtungen weisen und eine Brücke zur Mikrochemie schlagen. Auch Methoden der klassischen qualit. Mikroanalyse sind, dem Umfang des Werkes entsprechend, weitgehend berücksichtigt, wobei zu hoffen ist, daß diese in der nächsten Auflage noch eine weitere Ergänzung erfahren mögen.

Einigermaßen befremdend erscheint es, daß bei den einzelnen Elementen von Reaktionen der Jonen gesprochen wird, aber niemals Jonengleichungen, sondern stets Molekulargleichungen angeführt werden; in der Bezeichnung „Spezialreaktion" sind gleichfalls (wie übrigens auch in den meisten anderen Lehrbüchern der qualit. Analyse) Widersprüche zu finden. Nach der von F. Feigl vorgeschlagenen Bezeichnung wäre

sinngemäß immer zwischen „spezifischen“ und „Spezialreaktionen“ zu unterscheiden und es ist darum nicht einzusehen, warum die Sulfidfällung des Zinks (S. 60) als Spezialreaktion bezeichnet wird, während andererseits für die spezifische Nitrosonaphtolfällung des Kobalts (S. 42) Dicandiamidinfällung des Nickels (S. 44) keine Anmerkung zu finden ist. Diese kleinen Mängel können den Wert des Buches in keiner Weise beeinträchtigen. Die Uebersichtlichkeit des behandelten Gebietes, die Fülle der beschriebenen Reaktionen machen es für den Gebrauch im Unterricht, für den Praktikanten und Lehrer, sowie im wissenschaftlichen Laboratorium ungemein wertvoll und auch dem mikrochemisch Arbeitenden gewährt es ausgezeichnete Dienste, indem es von den viel kostspieligeren und umfangreicheren Werken des gleichen Gebietes weitgehend unabhängig macht.

R. Strebinger.

Herausgeber und verantwortl. Redakteur: Ing. J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagesse Nr. 19.
Buchdruckerei STEPHAN SZABO (verantwortl. Stephan Szabo), Wien, II. Leopoldsgasse Nr. 1.
Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.